

改性氧化铝表面 SAPO-34 分子筛膜的制备及性能研究

刘生鹏 肖志超 李浩阳 孙国锋 熊 芸

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,武汉 430073)

摘 要 以硅烷偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)和 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)作为改性剂,对氧化铝载体表面进行修饰,研究了硅烷偶联剂对氧化铝载体表面 SAPO-34 分子筛膜结构及性能的影响。SEM 图和 XRD 分析表明,在改性氧化铝载体表面可以形成致密且高纯度的 SAPO-34 分子筛膜,没有裂缝、针孔或其他缺陷。气体渗透结果表明,载体改性后 SAPO-34 分子筛膜的混合气体(H_2/CO_2)分离选择性达到了 14.57,与未经载体改性的分子筛膜相比提高了 1.87 倍。

关键词 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷,SAPO-34 分子筛膜,气体分离
中图分类号 TQ028.8 **文献标识码** A **文章编号** 1006-3536(2020)07-0129-05
DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.030

Preparation and property of SAPO-34 zeolite membrane on the surface of modified Al

Liu Shengpeng Xiao Zhichao Li Haoyang Sun Guofeng Xiong Yun

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,
Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430073)

Abstract The influences of silane coupling agents on the structure and properties of SAPO-34 molecular sieve membrane were studied by modifying the surface of porous Al carrier with two silane coupling agents, 3-aminopropyltriethoxysilane (KH-550) and γ -propyltrimethoxysilane (KH-570). SEM images and XRD analysis showed that a dense and pure SAPO-34 zeolite membrane without cracks, pinholes or other defects was formed on the modified porous Al support. The gas permeation results showed that the mixed gas (H_2/CO_2) separation selectivity of SAPO-34 zeolite membrane after support modification reached 14.57, which was 1.87 times higher than that without support modification.

Key words KH-550, KH-570, SAPO-34 zeolite membrane, gas separation

具有高热稳定性和机械稳定性的硅铝酸盐沸石膜已经广泛应用于气体分离、膜反应器和医药领域^[1-2]。在这些膜中,SAPO-34 分子筛膜具有独特的亲水骨架和孔径(0.38nm),使其在从其他轻质气体(如 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等)中分离 H_2 方面表现出优异的性能^[3-4]。传统二次生长法制备沸石膜通常将沸石晶种作为薄层沉积在载体表面上,然后进行二次水热结晶^[5]。载体表面上的晶种在膜的形成中具有至关重要的作用,表面晶种不仅提供晶体成核,而且还加速沸石膜的形成,晶种层的密度、连续性和均匀性通常决定了膜的质量。

本研究通过使用硅烷偶联剂(KH-550 和 KH-570)作为沸石膜与载体之间的共价连接体^[6],研究了致密 SAPO-34 分子筛膜的新型合成方法,以及

硅烷偶联剂对载体改性的影响,并测试了不同压力下分子筛膜对 H_2 和 CO_2 的渗透选择性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二正丙胺(DPA,AR)和磷酸(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;异丙醇铝(AR)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550,AR)和 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH-570,AR),上海麦克林生化科技有限公司;四乙基氢氧化铵(TEAOH,25%水溶液),浙江肯特化工有限公司生产;硅溶胶(质量分数 30%),西陇化工股份有限公司生产。

X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),美国 Bruker AXS 公司;傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR,

基金项目:武汉工程大学科学研究基金(K201751)

作者简介:刘生鹏(1969-),男,博士,教授,博士研究生导师,主要研究方向为化工环保与分离工程。

VERTEX 70 型),德国 Bruker 公司;场发射扫描电镜(FESEM,日立 S-4800 型),日本日立公司;透射电镜(TEM,JEM-1400Flash 型),日本 JEOL 公司;扫描电镜(SEM,SU3500 型),日本日立公司;比表面积测定仪(N_2 吸附脱附,ASAP2020 型),美国 Micromeritics 公司。

1.2 SAPO-34 分子筛的合成

原料 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 SiO_2 、TEAOH、 H_2O 按照摩尔比 1.0:1.0:0.6:2.0:70 合成平均尺寸为 300nm 的立方 SAPO-34 晶种。首先,将异丙醇铝、TEAOH 和去离子水搅拌 2h 以形成均匀溶液;然后加入胶体 SiO_2 继续搅拌 2h 后,逐滴加入磷酸,并将所得溶液在 25℃ 下搅拌 24h 得到分子筛前驱液;再将前驱液转移到高压釜中并加热至 200℃,持续晶化 24h;待溶液冷却至室温,将产物离心、洗涤 4 次,干燥后得到 SAPO-34 分子筛。

1.3 载体的改性

本实验所用载体为氧化铝管,其直径、厚度和长度分别为 13.34、2.3 和 75.5mm。为了改善沸石层与载体之间的粘合性,使用两种硅烷偶联剂 KH-550 和 KH570 用于改性,通过进一步改性载体合成 SAPO-34 膜。在 110℃ 氮气氛围下,用硅烷偶联剂含量为 2.56mmol/L 的甲苯溶液处理载体 1h;然后将载体在真空干燥箱中于 60℃ 下干燥 6h,即得到改性后的氧化铝载体。

硅烷偶联剂作为分子连接剂有利于 SAPO-34 与载体的连接和固定,从而改善沸石层的成核和生长。硅烷偶联剂的乙氧基与载体表面的羟基反应,氨基与沸石晶体的硅烷醇反应,从而使载体与 SAPO-34 分子筛膜之间形成共价连接体(图 1)。

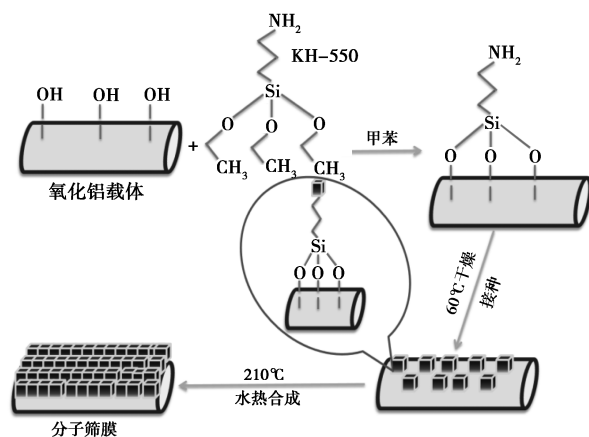


图 1 KH-550 作为沸石晶体和载体之间的共价连接体机理示意图

1.4 分子筛膜的制备

将 SAPO-34 分子筛在乙醇中超声分散 2h 得,到分子筛质量分数为 0.042% 的晶种溶液;再将改性后的载体浸泡在晶种溶液中约 10s,取出载体管置于烘箱中在 100℃ 下干燥 12h,即得到接种 SAPO-34 分子筛的载体。

原料 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 SiO_2 、TEAOH、DPA、 H_2O 按照摩尔比 1.0:1.0:0.3:1.0:1.6:150 合成二次生长液;室温下,将磷酸、异丙醇铝和去离子水混合并搅拌 2h,加入硅溶胶继续搅拌 0.5h;然后加入 TEAOH 搅拌 0.5h,最后加入 DPA,搅拌 24h 得到二次生长液;将接种 SAPO-34 分子筛的载体置于二次生长液中,在 210℃ 下水热合成 6h,即得到 SAPO-34 分子筛膜;用去离子水冲洗所得分子筛膜直至溶液的 pH 为中性,再将分子筛膜置于烘箱中于 60℃ 下干燥 12h;然后将其置于马弗炉中在 550℃ 下煅烧 6h 以去除模板剂,加热速率为 1℃/min,备用。

1.5 表征与测试

采用 X 射线衍射仪测定分子筛结构特征,管电压 40kV,管电流 30mA,CuK α 辐射,扫描范围 5°~40°。采用傅里叶红外光谱分析仪观察接种载体中可能存在的官能团,扫描范围为 400~4000 cm^{-1} 。采用场发射扫描电镜和透射电镜分析分子筛晶种大小及形貌。采用扫描电镜观察膜层的表面和横截面形貌。采用比表面积测定仪测定晶体的比表面积。在测试之前,将所有制备的样品在 150℃ 下脱气 4h。

使用本实验室自主设计的渗透装置进行混合气体渗透测试。其分子筛膜气体渗透性能由渗透率(J)和分离因子(α)两个参数进行评价,计算公式见式(1)、式(2)和式(3)。其中式(2)为单气渗透中两组分的理想选择性,式(3)为混合气体中两组分的选择性。

$$J = Q/S(P_h - P_l) \quad (1)$$

两组分混合气体分离选择性计算公式有两种:

$$\alpha = J_A/J_B \quad (2)$$

$$\alpha = (y_A/y_B)/(x_A/x_B) \quad (3)$$

式中, J 为渗透率, $mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$; Q 为膜的气体渗透通量, $mol/(m^2 \cdot s)$; S 为膜有效表面积, m^2 ; P_h 和 P_l 分别为膜进料侧和渗透侧压力, Pa ; α 为分离因子, $mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$; y_A 和 y_B 分别为组分 A 和 B 进料侧的摩尔浓度, mol/L ; x_A 和 x_B 分别为组分 A 和 B 渗透侧的摩尔浓度, mol/L 。

2 结果与讨论

2.1 SAPO-34 分子筛的表征分析

SAPO-34 分子筛晶种的 XRD 和 SEM 图如图 2(a)和 2(b)所示。XRD 图显示,所制备的 SAPO-34 分子筛具有与模板相吻合的特征峰,说明成功制备出 SAPO-34 分子筛。从 SEM 图中可以看到,所有分子筛颗粒都呈现出典型的菱形结构,TEM 图[图 2(d)]也证实了这一结论。由 SEM 和 TEM 图可知,晶种的尺寸约为 300nm。样品的 N_2 吸附等温线和孔径分布曲线如图 2(c)所示,由吸附等温线可知,SAPO-34 分子筛晶种对 N_2 的吸附为典型的 I 型吸附,说明材料具有微孔结构^[7],同时 BET 计算得出合成分子筛的比表面积为 $501\text{m}^2/\text{g}$;孔径分布则显示出较窄的轮廓,表明 SAPO-34 分子筛晶种存在均匀的微孔结构。计算出的平均孔径在

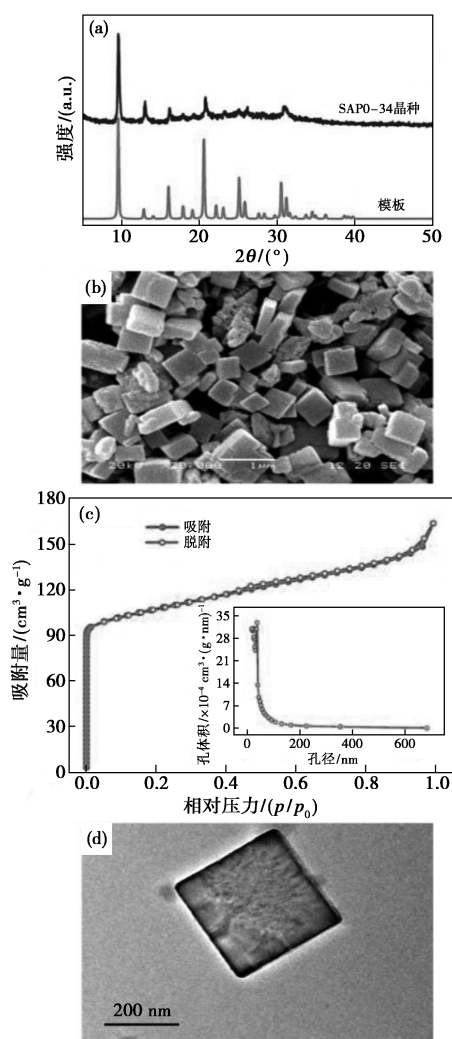


图2 SAPO-34 晶种的表征
[(a)XRD图;(b)SEM图;(c) N_2 吸附等温线和孔径分布曲线(插图);(d)TEM图]

0.35~0.50nm 范围内,与传统 SAPO-34 一致^[8]。

2.2 改性载体的表征分析

KH-550 和 KH-570 改性氧化铝载体的 FT-IR 谱图如图 3 所示,由图可见,改性载体的 FT-IR 谱图波长 644cm^{-1} 处的特征峰为 SAPO-34 拓扑结构中的 D6 环,属于氧化铝载体上的 SAPO-34 膜。KH-570 波长 1120cm^{-1} 和 KH-550 波长 1117cm^{-1} 处的特征峰均对应于 Si—O 键的伸缩振动;KH-570 在 1632cm^{-1} 处和 KH-550 在 1633cm^{-1} 处的特征峰属于 C=C 伸缩振动。3 个样品在 $3000\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 处的有特征峰属于氢键和硅烷醇基团^[9],这证实了 KH-550 和 KH-570 成功引入到载体上。

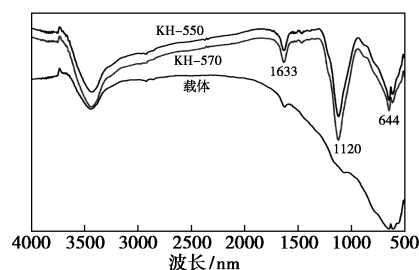


图3 氧化铝载体的 FT-IR 谱图

同时,分别经 KH-550 和 KH-570 改性后的氧化铝载体表面晶种的 SEM 图(图 4)表明,改性载体表面晶核的质量和均匀性良好,为形成高质量的膜创造了良好的条件。

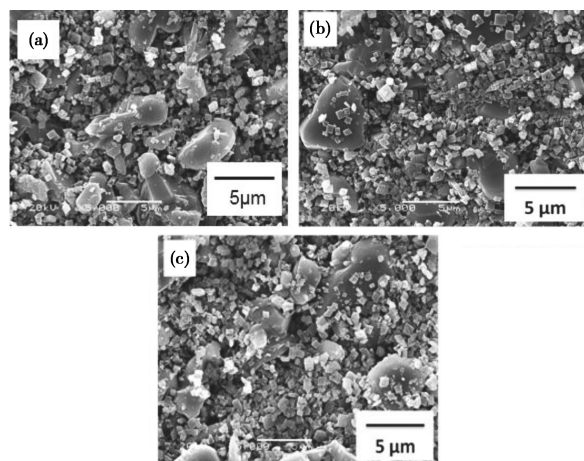


图4 氧化铝载体表面 SAPO-34 分子筛晶种的 SEM 图
[(a)未改性;(b)KH-550 改性;(c)KH-570 改性]

2.3 SAPO-34 分子筛膜的表征分析

表 1 列出了不同条件下合成的分子筛膜样品,主要为了研究载体表面改性与接种的先后顺序对 SAPO-34 分子筛膜的影响。其中 M1 为载体未改性制备的 SAPO-34 膜,M2 和 M3 为在接种之前分别用 KH-550 和 KH-570 对载体进行了改性,M4 和 M5 为在接种之后分别用 KH-550 和 KH-570 对载

体进行了改性。

表 1 不同条件下制备的 SAPO-34 分子筛膜

样品号	接种之前 KH-550 改性	接种之前 KH-570 改性	接种之后 KH-550 改性	接种之后 KH-570 改性
M1	否	否	否	否
M2	是	否	否	否
M3	否	是	否	否
M4	否	否	是	否
M5	否	否	否	是

5 种 SAPO-34 分子筛膜的表面 SEM 图如图 5 所示。由图可知,所有载体表面完全被紧密结合且良好相互作用的立方体形状的晶体层覆盖。M1 的 SEM 图表明,在未改性的载体上制备的膜可以看到一些缺陷(由标记显示),例如裂缝和针孔。相反,在改性载体(M2、M3、M4 和 M5)表面上形成的分子

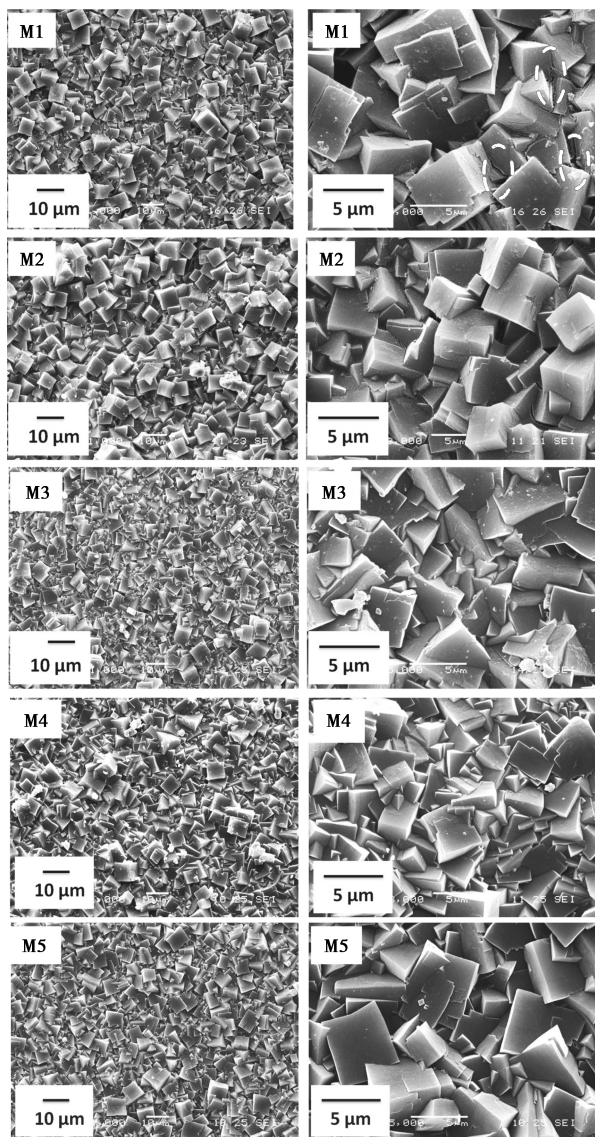


图 5 不同 SAPO-34 分子筛膜表面的 SEM 图

筛膜没有缺陷或非沸石孔,这是由于硅烷偶联剂的存在使得分子筛与载体之间形成了良好的化学反应,导致载体上的分子筛生长的更加致密。

图 6 为 SAPO-34 分子筛膜的横截面 SEM 图,由图可知,所有膜的厚度均约为 10 μm。

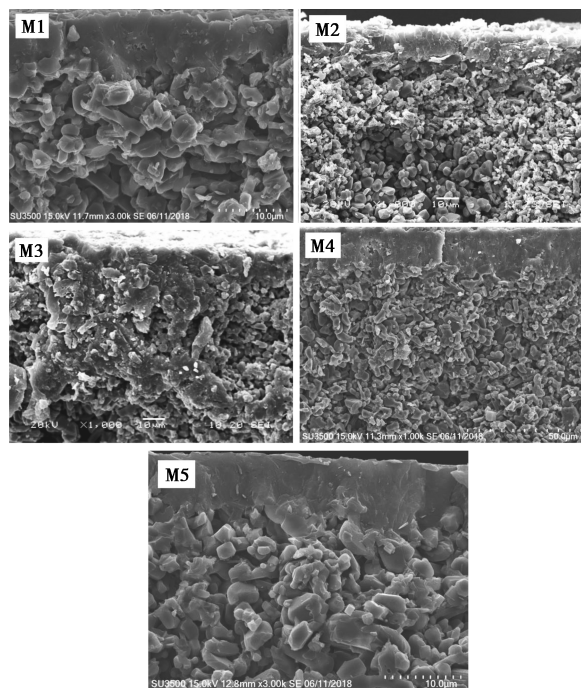


图 6 SAPO-34 分子筛膜的横截面 SEM 图

SAPO-34 分子筛膜样品和氧化铝载体的 XRD 谱图如图 7 所示,从图中可以看出,样品所有的峰与 SAPO-34 沸石标准卡和载体的峰匹配良好,表明在改性载体上形成了具有高结晶度的纯 SAPO-34 分子筛膜。

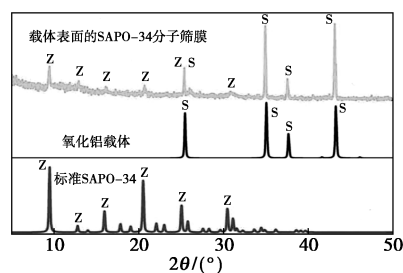


图 7 氧化铝载体和 SAPO-34 分子筛膜的 XRD 谱图

2.4 单气体渗透测试

在室温、不同的进料压力条件下对 5 种分子筛膜进行气体渗透测试,结果如图 8 所示。由图可知,与未经载体改性的 SAPO-34 膜相比,在室温下通过载体改性的 SAPO-34 膜(M4 除外)的单一气体渗透性均有所降低,这表明改性载体上制备的 SAPO-34 分子筛膜具有更加致密的膜层,且没有明显

的缺陷。因为在接种前直接对载体进行改性,会使得气体在透过氧化铝载体的时候更加困难;而使用 KH-550 在接种后改性,由于 KH-550 与 SAPO-34 分子筛之间具有更好的契合度,使得二次生长液在晶种上排列得更加规律齐整,所以 M4 的渗透性并无太大降低。

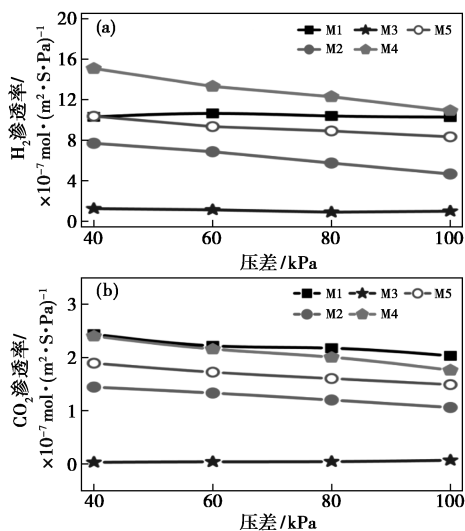


图 8 SAPO-34 分子筛膜的单气体渗透率
[(a) H_2 ; (b) CO_2]

2.5 混合气体渗透测试

在 15℃、压力差为 100kPa 条件下,测试了 5 种分子筛膜对 H_2 和 CO_2 混合气体的渗透率及 H_2/CO_2 的分离性能,结果如表 2 所示。由表可知,通过二次生长法制备的 5 种分子筛膜的 H_2/CO_2 分离因子远大于对应条件下的努森扩散系数 ($H_2/CO_2=4.69$),且均大于文献中所报道的分离因子。相比于未经载体改性的分子筛膜,载体改性后制备的分子筛膜的气体分离选择性得到明显提高,且接种后载体改性的 M4 的分离因子和 H_2 渗透率均高于接种前载体改性的 M2,说明接种后载体改性得到的 SAPO-34 分子筛膜比接种之前载体改性得到的膜具有更好的分离效果。

表 2 SAPO-34 分子筛膜对 H_2/CO_2 分离透过性能测试

样品号	渗透率/ $[\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}]$		选择性 H_2/CO_2	参考 文献
	H_2	CO_2		
M1	10.30	2.03	5.07	本文
M2	5.65	1.06	5.33	本文
M3	1.02	0.07	14.57	本文
M4	10.92	1.76	6.20	本文
M5	8.35	1.49	5.60	本文
SAPO-34	0.33	0.23	1.45	[10]
SAPO-34	0.60	0.55	1.10	[11]

3 结论

氧化铝载体表面经两种硅烷偶联剂 (KH-550 和 KH-570) 改性后,由 FT-IR 测试可知,偶联剂成功引入到载体表面;由 SEM 观察到,改性载体表面晶核的质量和均匀性比未改性载体表面的晶核更好,这是因为硅烷偶联剂改性载体表面有利于 SAPO-34 与载体之间的连接和固定,从而改善分子筛膜的成核和生长。相比于未经载体改性的分子筛膜,载体表面经硅烷偶联剂改性后的 SAPO-34 分子筛膜的 H_2/CO_2 气体分离选择性显著提高,其中接种前用 KH-570 改性载体表面的分子筛膜分离性能最好,选择性提高了 1.87 倍;接种后用 KH-550 改性载体表面的分子筛膜渗透率和分离选择性分别提高了 6% 和 22%。

参考文献

- [1] Cacho-Bailo F, Matito-Martos I, Perez-Carbajo J, et al. On the molecular mechanisms for the H_2/CO_2 separation performance of zeolite imidazolate framework two-layered membranes [J]. Chemical Science, 2016, 8(1): 325-333.
- [2] 张辉, 贾宏葛, 马立群, 等. 乙基纤维素与离子液体共混膜制备及气体分离性能研究 [J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 105-107.
- [3] Ping E W, Zhou R, Funke H H, et al. Seeded-gel synthesis of SAPO-34 single channel and monolith membranes for CO_2/CH_4 separations [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415: 770-775.
- [4] Das J K, Das N, Bandyopadhyay S. Highly selective SAPO-34 membrane on surface modified clay-alumina tubular support for H_2/CO_2 separation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(13): 10354-10364.
- [5] 李良清, 李佳佳, 张进建, 等. 渗透汽化异丙醇脱水 ZSM-5 沸石膜的制备与表征 [J]. 现代化工, 2018, 38(9): 136-141.
- [6] 张红娟, 郑红娟, 孙正谦. 表面处理剂对滑石粉改性聚乳酸的影响 [J]. 化工新型材料, 2019, 47(2): 207-210.
- [7] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359(6397): 710.
- [8] Lok B M, Messina C A, Patton R L, et al. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106(20): 6092-6093.
- [9] Galeano Y M, Cornaglia L, Tarditi A M. NaA zeolite membranes synthesized on top of APTES-modified porous stainless steel substrates [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 512: 93-103.
- [10] Poshusta J C, Tuan V A, Falconer J L, et al. Synthesis and permeation properties of SAPO-34 tubular membranes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(10): 3924-3929.
- [11] Poshusta J C, Tuan V A, Pape E A, et al. Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membranes [J]. AIChE Journal, 2000, 46(4): 779-789.

收稿日期: 2019-04-03

修回日期: 2020-04-20